PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-162357

(43)Date of publication of application: 05.06.1992

(51)Int.CI.

H01M 4/62 H01M 4/58

(21)Application number: **02-287073**

(71)Applicant:

ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

26.10.1990

(72)Inventor:

YOMO MASAHIKO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase a proportion of active material in a positive electrode plied agent without worsening battery performance by using a specific compound metal oxide as a positive electrode active material, and adding two kinds of carbons of different means grain size as a conductive agent to specify a sum of two kinds of additive amounts.

CONSTITUTION: A compound metal oxide, shown by an expression LixMyNzO2 with a mean grain size of 1μ or more and less than 10μ, is used as a positive electrode active material, and at one kind or more respectively of two kinds of carbons of 0.1 to 10μ means grain size and 0.01 to 0.08μ mean grain size is added as a conductive auxiliary agent. In the expression, M shows at least one kind of transition metals, N shows at least one kind of non-transition metals, and x to z show a number of each 0.05≤x≤1.10, 0.85≤y≤1.00, 0≤z≤0.10. A sum of additive amounts of two kinds of carbons of this positive electrode plied agent is set to less than 6.5 pts.wt. and 2 pts.wt. or more relating to 100 pts.wt. the positive active material. In this way, battery performance is not decreased, and further density in the positive electrode plied agent can be increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-162357

(1) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

匈公開 平成4年(1992)6月5日

H 01 M 4/62

Z 8222-4K 8222-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

②発明の名称 非水系二次電池

②特 願 平2-287073

20出 願 平2(1990)10月26日

@発明者 四方 雅彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株

式会社内

⑪出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

扭 春

1. 発明の名称

非水系二次電池

2. 特許請求の範囲

正極活物質として、平均粒子径が1μ以上、10μ未満の下記一般式(1)で示される複合金属酸化物を用い、導電補助剤として、(A)平均粒子径0.1~10μ及び、(B)平均粒子径0.01~0.08μの2種のカーボン、それぞれを少なくとも1種以上添加した正極合剤において、(A)、(B) 2種の添加量の合計が正極活物質100重量部に対して6.5重量部未満、2重量部以上であることを特徴とする正極合剤を用いた非水系二次電池。

(I): LixHyNzO₂ (Mは通移金属の少なくとも一種を衷わし、Nは非通移金属の少なくとも一種を扱わし、x,y,zは各々0.05≤x≤1.10,0.85≤y≤1.00,0≤x≤0.10の数である。)

(以下余白)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な二次電池、更には小型、軽量二次電池に関する。

〔従来の技術〕

- 1 -

- 2 -

質は、その充電、放電における電気化学的反応に おいて、複雑な化学反応を起こさないことから、 握めて優れた充放電サイクル性を有している。例 として、特開昭55-13613号公報、特開昭62-90863 号公報, 特開昭 63-299056号公報等で開示されて いるリチウムと遷移金属,更に要すれば、非遷移 金属等からなる複合酸化物を正極活物質とする非 水系二次電池がある。これら非水系二次電池は、 3 V以上の高起電力が得られ極めてエネルギー密 度が高く次世代の高性能二次電池として大いに期 待されている。更にかかる複合酸化物を正極とし て用いた場合の特徴としてリチウム複合酸化物そ のものが既にリチウムをイオンとして含有してお り、負極活物質として必ずしも金属リチウムを用 いなくても電池系を形成し得るという特徴をも有 しており、安全性の面でも優れた電池としても期 待されている。

(発明が解決しようとする課題)

このようにリチウムと遷移金属、更に要すれば 非遷移金属との複合酸化物を正極に用いた電池は すぐれた特性を有する可能性のある非水系二次電 物と含える。

しかしながら、これら非水系二次電池の正極に おいて、実用性能的には再電補助剤を正極活物質 100重量郎に対して6.5~30重量部抵加する必要が あり、同一体積の電池の容量を向上させる一つの 随壁となっている。

- 4 -

- 3 -

他容量が著しく変化する。従って、電他容量の大きな電池を得る為には、かかる導電補助剤の添加量は6~7重量部以下とすることが必要であった。 又、従来技術では、導電補助剤を減少させた場合、活物質粒子を大粒径化し、正極合剤密度を上げれば安定した単電が可能であるが、この状態では、イオンの合剤中拡散抵抗が増大し、過電圧特性。 出力特性等に悪影響を及ぼす。

本発明は、前述の複合金属酸化物正極における 添加導電補助剤量の問題を解決し、電池性能、特 にサイクル性、利用率、過電圧特性を悪化させる ことなく、同時に正極合剤中の活物質割合を増加 せしめた正極を提供する為になされたものである。 (課題を解決するための手段)

上記問題点を解決するために、本発明は、正徳 活物質として、平均粒子径が1 μ以上、10 μ未満 の下記一般式(J)で示される複合金属酸化物を 用い、導電補助剤として、(A) 平均粒子径 0.1~ 10 μ及び、(B) 平均粒子径0.01~0.08 μ の 2 種の カーボン、それぞれを少なくとも1 種以上添加し た正極合剤において、(A),(B) 2種の抵加量の合計が正極活物質 100重量部に対して 6.5重量部未満, 2重量部以上であることを特徴とする正極合物を用いた非水系二次質池。

(i): LixhyNzO: (Mは遷移金属の少なくとも一種を要わし、Nは非遷移金属の少なくとも一種を要わし、x, y, zは各々0.05≤x≤
 1.10, 0.85≤y≤1.00, 0≤z≤0.10の数である。)

を提供せんとするものである。

連電補助剤 (A)と (B)の合計の添加量は、単位 活物質量に対し多ければ多いほど、電池性能を安 定させるが、正複合剤中の活物質割合が減少して しまい、電池としての容量向上が困難となる。

従来技術では、実用性能上、正極活物質 100重 量部に対して導電補助剤 6.5重量部以上を必要と しており、さらに少ない添加剤合とすることは困 観であった。

すなわち、いずれかのカーポン単味の系では、 ・ 活物質粒子間に導電剤を割り込ませ、活物質数個

- 6 **-**

〜数十個を相互に、かつ複雑に電気的に接触せしめるミクロな銀電ネットワークと、さらに、これらミクロなネットワーク群を相互に接触させ、かつ、電池の電極端子へ電気的な接続を可能ならしめるマクロな集電ネットワークを同時に形成させるには、少なくとも正優活物質 100 に対して 6.5 重量部以上が必要であった。

そこで、本発明者は、前述のミクロな集電ネットワークに必要な導電補助剤として、平均粒子径 0.01~0.08μのカーボンを、さらに、マクロな類電ネットワークに必要な導電補助剤として平均粒子径 0.1~10μのカーボンを用いることにより、導電補助剤の添加率の合計を正極活物質 100重量 郎に対して 6.5重量部未満とすることを可能とした。

ここで、さらに、本発明者は、この効果が、正極活物質の平均粒子径が $1\sim10\,\mu$ 、好ましくは $2\sim5\,\mu$ の場合に、より効果的に発現することを見出した。すなわち、活物質の平均粒子径が $1\,\mu$ 未満の場合、ミクロな築電ネットワークを十分に形

本発明の導電補助剤 (A)は、平均粒子径 0.1~10μのカーボンであれば特に限定されるものではないが、中でもグラファイトが好ましい。導電補助剤 (B)は、平均粒子径0.01~0.08μのカーボンであって、例えばアセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラックが好ましく、中でも、

- 7 -

-8-

高度なストラクチャーを有するファーネスブラック、さらにはアセチレンブラックが好ましい。 又、(A)/(B) は、 (A)あるいは (B)が単味とならない条件であれば効果を発揮するが、好ましくは25/75~75/25であり、さらに好ましくは40/60~60/40である。

さらに、(A),(B) は添加に際して、それぞれ1種のカーボンに限定する必要はなく、活物質粒子との対応により、複数の平均粒子径の異ったカーボンを効果的に組み合わせ、使用することができる。

複合金属酸化物を活物質とする本発明の新規な 導電剤添加剤合を有した正極合剤は、導電補助剤 高車添加系正極合剤の場合と同等の電極性能、即 ち、優れたサイクル性、利用率、過電圧特性を有 し、特に非水系二次電池の正極として用いた場合 に優れた性能を発揮する。

次に本発明の正極合剤を用いた二次電池について述べる。

本発明で正極活物質として用いる一般式

又、xの値は充電状態、放電状態により変動し、 その範囲は0.05≦x≦1.10である。即ち、充電に よりリチウムイオンのデインターカレーションが 起こり、xの値は小さくなり、完全充電状態にお いてはxの値は0.05に達する。又、放電によりリ

- 9 -.

- 1 0 -

挙げられる。

チウムイオンのインターカレーションが起こり x の値は大きくなり、完全放電状態においては x の値は1.10に達する。

又、yの値は二種以上の遷移金属を用いる場合にはその合計値を示すものであり、yの値は充電、放電により変動せず、0.85 ≤ y ≤ 1.00の範囲である。yの値が0.85未満及び1.00を越す場合にはサイクル性の低下、過電圧の増大等の現象が発生し二次電池用活物質として充分な性能が得られず好ましくない。

又、 z の値は 0 ≤ z ≤ 0.10の範囲であり、 z の 値が0.10を越す場合には二次電池用活物質として の基本特性が扱われ好ましくない。

かかるLixMyNz0。は特別昭62-90863号公報等にあるような公知の方法により得ることができる。 すなわち、Li、M、M各々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等を混合せしめた後、空気中又は酸素雰囲気下において 600~ 950 で、好ましくは 700~ 900での温度範囲で焼成することにより得られる。

-11-

れないが、機布、不機布、ガラス機布、合成樹脂 徴多孔膜等が挙げられるが、前述の如く、薄膜、 大面積電極を用いる場合には、例えば特開昭 58-59072 号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポ リオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、膜抵抗 の面で好ましい。

非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、LIC & O. 、LIBF。、LiA & F. 。

CFaSOali、LiPF。 LiI、LiA & C & 。 NaC & O. 。

NaBF。 NaI、 (n-Bu)。N®C & O. 。 (n-Bu)。N®BF。,

RPF。特が挙げられる。又、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル鎖、アミン類、コートリル類、アミン類、ステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、塩素化炭化水素類、カーボステル系化合物、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物が要は、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは現状カーボネート類である。

本発明の二次電池用正極合剤を用いる場合、該 合剤をシート状等、任意の形状に成形して用いる ことができる。

成形方法としては、活物質をチフロン粉末、ポリエチレン粉末等の粉末状パインダーと共に混合 し圧縮成形する方法が一般的である。

更に、別法として溶媒に溶解及び/又は分散した有機重合体をバインダーとして電極活物質を成形する方法が挙げられる。

負極としては特に限定されないが、金属Li、又はその合金負極、LixFexOs、LixPexOs、LixMOx等の金属酸化物系負極、ポリアセチレン、ポリー pーフェニレン等の導電性高分子負極、気相成長 法炭素繊維、ピッチ系カーボン、ポリアクリロニ トリル系炭素繊維等の炭素質材料負極等が挙げられる。

本発明の非水系二次電池を組立てる場合の基本 構成要素として、前記本発明の正極及び前記負極 を用いた電極、更にはセパレーター、非水電解液 が挙げられる。セパレーターとしては特に限定さ

- 1 2 -

更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。又、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻い

-13-

-14-

た円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。 (発明の効果)

本発明の電池は小型軽量であり、特にサイクル 特性、自己放電特性に優れ、小型電子機 用、電 気自動車用、電力貯蔵用等の電源として極めて有 用である。

(実施例)

平均粒子系の測定方法は、いわゆる電子顕微鏡 法によった。すなわち、無作為に選んだ、少なく とも 100粒子以上を含む電子顕微鏡視野内におけ る全粒子の50%個数以上の無作為に選んだ粒子の 算術平均値をその視野の平均径とし、さらに、少 なくとも3視野以上測定した、この値の平均を、 その粉体の平均粒子径とした。尚、個々の粒子径 は、その粒子の最長径と最短径の平均値である。

以下、実施例、比較例により本発明を更に詳し くが明する。

実施例 1

なかった。

炭酸リチウム1.05モル、酸化コパルト1.90モル、 酸化第2スズ 0.084モルを混合し、 650℃で5時

間仮焼した後、空気中で 850℃、12時間焼成した ところ、 Li Las Coo. s Sno. s 120 の組成を有する 複合金属酸化物を得た。この複合金属酸化物をポ ールミルで平均3μmに粉砕した後、複合金属酸 化物 100重量部に対し、ポリアクリロニトリルの ジメチルホルムアミド溶液(濃度 2 wt%) 100重 量部と導電補助剤として、平均粒子径約3μのグ ラファイト 2.5重量部, 平均粒子径約0,04μのア セチレンプラック 2.5重量部とを混合した後、15 μmの A L 宿 1 cm×5 cmの片面に80μmの膜厚に 旅布した。

この試験片を正極に、負極としてリチウム金属 を、又電解液として 1.0N-LiCeOa-プロピレンカ ーポネート溶液を用い、第1図に示す電池を組み 立てた。

25mAの定電流(電流密度 5 mA/cd)で30分間、 充電を行った後、同じく25mAの定電流で 3.8Vま で放電を行った。この時の充電終止電圧及び開放 端子電圧及び過電圧は、それぞれ、4.20V, 4.15 V, 0.05Vであった。

- 1 6 -

- 1 5 -

この後、同じ充電放電条件でサイクルテストを 行い、各サイクルにおける開放端子電圧及び過電 圧は第1表に示す通りであり、殆んど変化してい

第 1 表

サイクル数	朋放端子缸圧	過程圧
. 1	4. 15	0. 05
100	4. 16	0.06
200	4. 16	0.06
300	4. 17	0.07

実施例2~7、比較例1~5

実施例1において、平均3μに粉砕した複合金 属酸化物に添加する平均粒子径約3μのグラファ イト、アセチレンブラックの抵加量を第2表に示 す添加量に変えた以外は同様の操作を行ない、種 々の正極試験片を得た。

(以下余白)

	グラファイト . (紅量部)	アセチレンブラック (瓜量部)
実施例 2.	1.0	4.0
実施例3	1.5	2.5
実施例4	3.0	2.0
実施例 5	4.0	1.0
爽施例6	1.0	1.0
実施例7	3.75	2.5
比較例1	5.0	0
比較例 2	. 0	5.0
比較例3	2 0	0
比較例4	7.5	2.5
比較例5	0.5	0.5

この正極試験片を実施例1と同様の電池を組み立 て評価を行なった。 1サイクルめと 100サイク ルめの関放端子電圧及び過電圧を第3 表に示す。

(以下余白)

- 1 7 -

-18-

第 3 丧

		1 サイ:	クル	100 サイ	クル
		開放婚子電圧(V)	過電圧(V)	開放端子包圧(V)	過電圧(V)
実施例	2	4.16	0.07	4.18	0.09
実施例	3	4.15	0.05	4.17	0.07
実施例	4	4.15	0.05	4.16	0.06
実施例	5	4.17	0.07	4.18	0.09
实施例	6	4.19	0.09	4.22	0.12
実施例	7	4.15	0.05	4.16	0.06
比較粉	1	4.22	0.12	4.35	0.33
比較例	2	4.25	0.15	4.39	0.35
比較例	3	4.15	0.05	4.16	0.06
比较的	4	4.15	0.05	4.16	0.06
出较例	5	4.30	0.20	4.45	0.39

実施例 1.3.4.7において、比較例 3.4と同等の 効果が見出せた。

奥施例 8~10, 比較例 6, 7

実施例1.3.4、比較例1.2 において、複合金属酸化物の粉砕平均粒径を約7 μに変えた以外は同様の操作を行ない電池評価を行ったところ、1 サイクルと 100サイクルの過電圧は第4 袋に示すとおりであり、粉砕平均粒径約 3 μ の場合と大変なかった

(以下余白)

-19-

第 4 衷

		グラファイト	アセチレン ブラック	過電	E(V)
		(重量部)	/フック (重量部)	1サイクル	100 サイクル
実施例	8	2.5	2.5	0.05	0.06
実施例	9	1.5	2.5	0.05	0.07
実施例	10	3.0	2.0	0.06	0.07
比较例	6	5.0	. 0	0.11	0.29
比較例	7	0	5.0	0.15	0.35

- 2 0 -

実施例11~13

実施例1において、導電補助剤添加条件を第5 要に示すとおりに変えた以外は同様の操作を行ない、電池評価を行ったところ、実施例1の結果と 殆んど変らなかった。1サイクルと 100サイクル の過電圧を合わせて第5 変に示す。

(以下余白)

-21-

- 22-

	過程 压(v)	100 サイタル	9.08	0.03	0.07
	超	1サイクル	0.05	0.08	0.02
椒	(apmob.)			平均粒子器0.015μの + ファーネスプラック 1.0	
张	女 多 身 秋 耳 玉 草 迪 莱		平均加子径3 μの 平均加子径0.03 μの グラフォイト + ファーネスブラック 2.5 2.5	平均加子径0.04.00 + アセチレンブラック 1.5	平均粒子径1.0の 平均粒子径0.04.00 グラフォイト + アセチレンブラック 2.5
				12	13
			英語例 11	実施例 12	実施例 13

-23-

第 6 表

		複合酸化物粉碎平均粒径(μ)	過電	圧(V)
		「後日報化びが7000円でお出党(リ)	1サイクル	100 サイクル
比较倒	8	0. 5	0.12	0.20
実施例	14	· 1.5	0.06	0.08
東施例	15	1 0	0.07	0.09
比較的	9	1 4	0.12	0.15

爽施例14.15、比較例8.9

実施例 1 において複合金属酸化物の粉砕平均粒径を第 6 衷に示すとおりに変えた以外は同様の提作を行ない、電池評価を行ったところ、 1 サイクルと 100サイクルの過電圧は図表に示すとおりとなった。複合酸化物平均粒径を14 μと 0.5 μとした場合、性能の低下が認められた。

-(以下余白)

- 2 4 -

比較例 10.11

比較例 8 において、第7 衷に示す源電補助剤紙 加条件に変えた以外は同様の操作を行ない、電池 評価を行ったところ、実施例 1 と大差ない結果と なり、複合金属酸化物の物砕平均粒径が小さい場 合、源電補助剤を多量に添加する必要が明らかで ある。 1 サイクルと 100サイクルの過電圧を合わ せて第7 衷に示す。

(以下余白)

	鉄	-	礟		
	详和故语艺术目的名	\$ \$	(長年後)	贈	過食压(v)
				1419k	1サイクル 100 サイクル
H-ROSAN 10	平均粒子径3μのグラファイト	中444	平均位子径 0.4mの + アナチレンブニック	9	£1
,	7.5)	2.5	}	5
II KANTI	イト・レンショルのグラファイト				
-	2.0			3))

-27-

比較例 12

比較例 9 の 專電補助剤添加条件を平均粒子径 3 μのグラファイト20重量部のみに変えた以外、同様の操作を行ない電池評価を行なったところ、1 サイクル、100サイクルの過電圧がそれぞれ 0.11 V. 0.14 V であり、比較例 9 の結果と殆んど同じであった。複合金属酸化物の平均粒径が大きい場合、導電剤を多量に添加しても過電圧の改善がみられない。

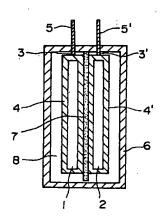
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の二次電池の構成例の断面図である。第1図において、1は正極、2は負極、3、3′は集電棒、4、4′は SUSネット、5、5′は外部電極端子、6は電池ケース、7はセパレーター、8は電解液又は固体電解質である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 28 -

第1 図



!--- 正極

2 --- 負極

3,3'---集電棒

4,4'---SUSネット

5,5'---外部電極端子

6--- 電池ケース

7---セペレーター

8--- 電解液又は固体電解質